

## Síntesis de nicotinoiltiureas de potencial aplicación en hidrometalurgia de menor impacto ambiental

### Synthesis of nicotinoylthiureas of potential application in hydrometallurgy of lower environmental impact

Mario Alva Astudillo\*; Miguel Montreuil Frías

Facultad de Ingeniería Química, Universidad Nacional de Trujillo, Av. Juan Pablo II s/n, - Ciudad Universitaria, Trujillo, Perú.

\* Autor correspondiente: [malva@unitru.edu.pe](mailto:malva@unitru.edu.pe) (M. Alva)

#### RESUMEN

El presente trabajo comprende la síntesis de aroiltiureas derivadas del ácido nicotínico de potencial aplicación en hidrometalurgia de menor impacto ambiental. El ácido nicotínico fue convertido en isotiocianato de nicotinoilo mediante tratamiento sucesivo con cloruro de tionilo y tiocianato de amonio en acetona seca. Se obtuvieron cinco nicotinoiltiureas, con rendimientos entre 10 y 42%, mediante adición nucleofílica de anilina, *o*-toluidina, *o*-anisidina, *p*-nitroanilina, 1-naftilamina y piperidina sobre el isotiocianato de nicotinoilo. Los productos fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja. Las nicotinoiltiureas fueron sometidas a pruebas de lixiviación con minerales de oro, a diferentes valores de pH durante 30 horas a temperatura ambiente, utilizándose en todos los casos 40 mg de nicotinoiltiurea y 15 g de mineral. La concentración de oro fue determinada mediante absorción atómica. Se determinó que la capacidad de lixiviación aumenta con la disminución del pH, obteniéndose los mejores resultados a valores de pH comprendidos entre 0,91 y 2,35. La *N*-nicotinoil-*N'*-(*o*-metoxifenil)-tiurea presentó el máximo valor de captación de oro (1,997 mg Au/L) a un pH de 0,91. Se concluye que la capacidad de extracción de oro de las nicotinoiltiureas es inferior a la del cianuro de sodio.

**Palabras clave:** nicotinoiltiureas; lixiviación de minerales de oro

#### ABSTRACT

This work deals with the synthesis of aroylthiureas derived from nicotinic acid of potential application in hydrometallurgy with less environmental impact. Nicotinic acid was converted to nicotinoyl isothiocyanate by successive treatment with thionyl chloride and ammonium thiocyanate in dry acetone. Five nicotinoylthiureas, in yields between 10 and 42%, were obtained by nucleophilic addition of aniline, *o*-toluidine, *o*-anisidine, 4-nitroaniline, 1-naphthylamine and piperidine on nicotinoyl isothiocyanate. The products were characterized by infrared spectroscopy. The nicotinoylthiureas were tested for leaching of gold minerals at different pH values for 30 hours at room temperature, using 40 mg of nicotinoylthiurea and 15 g of mineral in all cases. Gold concentration was determined by atomic absorption. The leaching capacity increases with pH decrease, obtaining the best results at pH values between 0.91 and 2.35. The highest gold uptake value was shown by *N*-nicotinoyl-*N'*-(*o*-methoxyphenyl) thiurea (1,997 mg Au/L) at pH 0.91. It is concluded that the gold extraction capacity of nicotinoylthiureas is lower than that of sodium cyanide.

**Keywords:** nicotinoylthiureas; leaching of gold ores

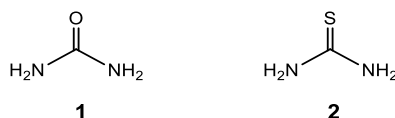
#### 1. INTRODUCCIÓN

Uno de los métodos más utilizados actualmente para la extracción de oro y plata es la cianuración, que consiste en la disolución de los metales preciosos de un mineral molido en una solución alcalina diluida de cianuro. Actualmente, más de 460 minas alrededor del mundo utilizan cianuro (Mudder, 2001) y se estima que más del 90% de la producción mundial de oro es obtenida mediante cianuración (Yarar, 2002). Así mismo, la utilización de cianuro permite una elevada recuperación de oro, más del 97%, en minerales de muy baja ley diseminados en amplias extensiones de terreno. A pesar de los problemas ambientales que presenta el uso del cianuro y de la gran cantidad de investigaciones sobre otros procesos de disolución menos contaminantes, se

sigue utilizando ampliamente debido a su bajo costo y a la simplicidad del proceso (Álvarez, 2005; Richards, 2008; Oxus International, 2016).

La elevada toxicidad del cianuro de sodio (Laitos, 2013; Logsdon, 1999) ha determinado la investigación de métodos alternativos de lixiviación de minerales de oro y plata. Se ha estudiado el uso de tiocianato (Kholmogorova, 2002; Olaya, 2007), hidrogeles (Serhet, 2006; Gülden, *et al*, 2005), resinas (Cengiz *et al.*, 2002) y tiourea (Zhaoheng, 1992; Rezai, 2002). Estos métodos son menos contaminantes que la cianuración; sin embargo, ninguno de ellos ha alcanzado aún aplicación industrial (Adams, 2016).

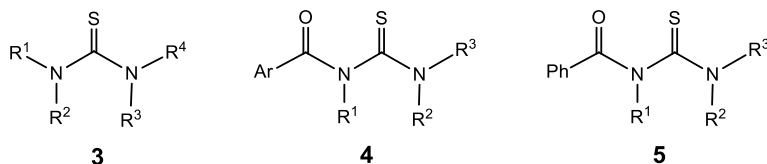
La tiourea, **2**, la cual es el análogo sulfurado de la urea **1**, ha sido utilizada en la lixivación de minerales de oro (Zhaoheng, 1992; Rezai, 2002), presentando la ventaja de poseer una estructura relativamente simple, en comparación con los hidrogeles, resinas y polímeros anteriormente mencionados.



La tiourea ofrece ventajas en su aplicación en fase líquida a pH 2. Luego el oro se recupera con carbón activo (Gönen, N. *et. al*, 2006). La lixivación de oro realizada con soluciones ácidas de tiourea, logró un 16,4% de recuperación de oro del mineral bruto. En cambio, se logra 96,2% de extracción de minerales previamente tostados y 98%, para una ley de cabeza de 1,4 g/Ton (Murthy, *et. al*, 2003). La lixivación de mineral de oro con tiourea tiene muchas ventajas sobre el proceso de cianuración, incluyendo alta velocidad de lixivación. Su utilización no está restringida por factores de toxicidad; además de que las soluciones de tiourea se usan en medio ácido directamente a pH 1,35 (Örgül. y Atalay, 2002).

Una concentración de tiourea de 10 g/L, asegura una extracción de oro de 89% en un tiempo de lixivación de 72 horas (Lacoste–Bouchet *et al.*, 1998). Los procesos de recuperación de oro con soluciones de tiourea tienen poca atención, a pesar de ser un producto alternativo, no causante de contaminación ambiental. Juárez y Dutra (2000) reportan que la reducción del oro se favorece a bajas concentraciones de tiourea y sulfuro de formamidina, con una etapa previa de reducción del complejo oro (I) – tiourea.

De manera similar a la tiourea, las tioureas con diferentes grados de sustitución sobre los átomos de nitrógeno, **3**, podrían ser empleadas para la lixivación de minerales preciosos.



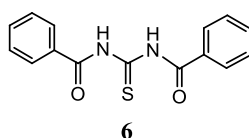
$R^1, R^2, R^3, R^4 = \text{H, alquilo, arilo, acilo, etc.}$

Un grupo importante de tioureas sustituidas son las aroiltioureas, **4**, en las cuales uno de los átomos de hidrógeno de la tiourea ha sido substituido por un grupo acilo derivado de un ácido aromático. Las aroiltioureas poseen átomos de nitrógeno, oxígeno y azufre que les permiten coordinarse en forma multidentada, con diversos cationes, lo cual les brinda potencial aplicación en la hidrometalurgia extractiva.

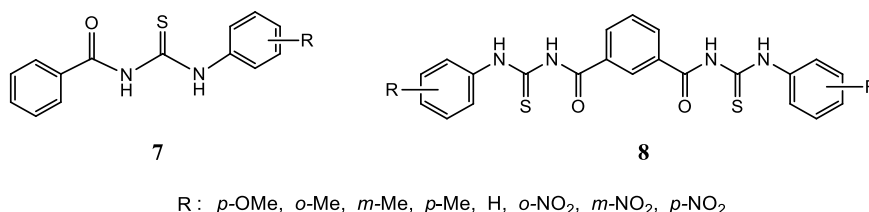
Las benzoiltioureas, **5**, son aroiltioureas derivadas del ácido benzoico, las cuales han sido extensamente investigadas en la Universidad Nacional Mayor de San Marcos para la síntesis de compuestos de coordinación y en la extracción de metales preciosos. Angulo y Anaya. (1995) realizaron una evaluación de las benzoiltioureas como extractantes de oro y plata.

También se ha reportado en la síntesis de 1,1-dietanol-3-benzoiltiourea y su complejo de cobre en la UNMSM (Anaya, 1996). Así mismo, Lino (1997) informó la síntesis de la 1-fenil-benzoiltiourea 1-(*p*-nitrofenil)-3-benzoiltiourea y 1-*o*-nitrofenil-3-benzoiltiourea y la preparación de sus respectivos complejos de cobre.

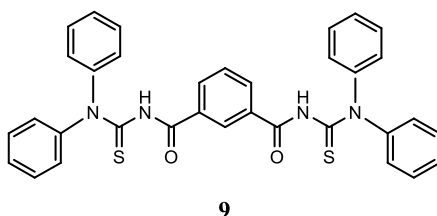
La obtención de la 1,3-dibenzoiltiourea, **6**, ha sido informada por el grupo de investigación en síntesis orgánica de la Universidad Nacional de Trujillo (Carranza, 2002).



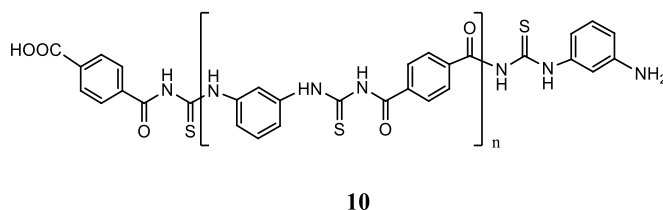
En una investigación realizada en la UNT se ha sintetizado dos series de benzoiltiureas, **7**, e isoftaloiltiureas, **8**, substituidas y algunos de sus complejos de cobre (Gálvez y García, 2003).



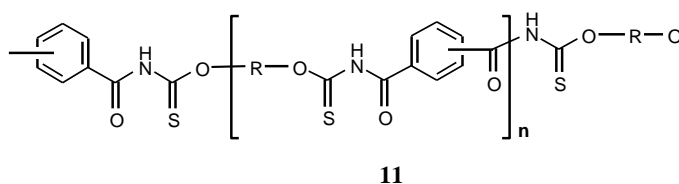
En el mismo trabajo se ha informado la obtención de la isoftaloiltiurea tetrasubstituída, **9** la cual fue obtenida mediante reacción del diisotiocianato de ftaloílo con dos moles de difenilamina (Gálvez y García, 2003).



El grupo de investigación en síntesis orgánica de la UNT también ha reportado la síntesis de dos series de poliaciltiureas derivadas de los ácidos isoftálico y tereftálico del tipo **10**, mediante adición de diaminas a diisotiocianatos (Acevedo 2006; Quilcat, 2007).



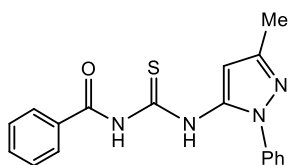
Así mismo, en la UNT se ha realizado la síntesis de dos series de poliaciltioureanos del tipo **11**, mediante adición de dioles y fenoles dihidroxilados a los diisocianatos de isoftaloílo y tereftaloílo. (Quilcat, 2007).



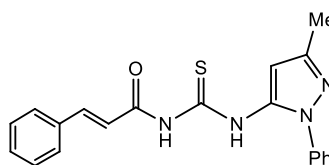
Los polímeros del tipo **10** y **11** demostraron una capacidad moderada para lixiviar minerales de oro y plata, habiéndose determinado la cantidad de metal extraído mediante absorción atómica, por lo que podrían tener

potencial aplicación en hidrometalurgia extractiva (Quilcat, 2007).

El grupo de investigación en síntesis de la UNT ha informado la síntesis de las aciltioureas derivadas de pirazol **12** (Carranza, 2002) y **13** (Bejarano, 2005).

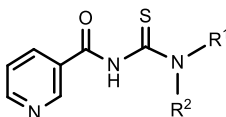


**12**



**13**

En dichos compuestos el anillo heterocíclico se encuentra unido a uno de los átomos de nitrógeno del sistema de la tiourea. No se ha reportado la obtención de aciltioureas con el sistema heterocíclico en el lado del grupo acilo. El propósito del presente trabajo fue la síntesis de aciltioureas heterocíclicas derivadas del ácido nicotínico, con la estructura general **14**, conteniendo el anillo de piridina en lado del grupo acilo, e investigar su posible aplicación hidrometalúrgica en la extracción de oro de sus minerales, con menor impacto ambiental que el cianuro de sodio.



**14**

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS

### 2.1. Materiales

#### 2.1.1. Objeto de estudio

La síntesis de nicotinoiltioureas se realizó a partir del ácido nicotínico, utilizando como aminas anilina, *o*-toluidina, *o*-anisidina, 4-nitroanilina, 1-naftilamina y piperidina.

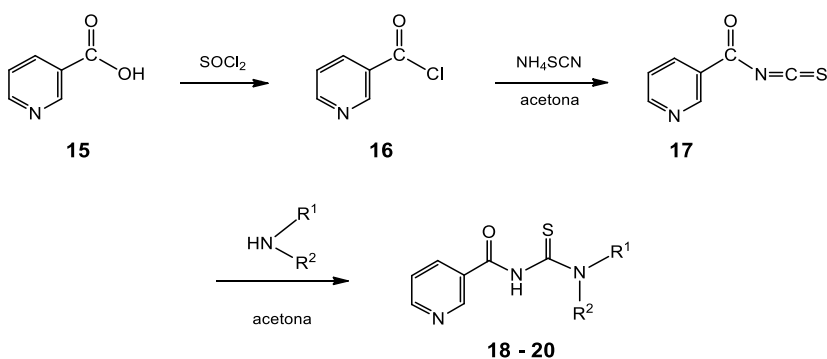
#### 2.1.2. Instrumentos

- Espectrofotómetro FT- IR Perkin Elmer Spectrum One.
- Espectrómetro de absorción atómica Analyst 300A Perkin Elmer.

### 2.2. Métodos

#### 2.2.1. Síntesis de nicotinoiltioureas

Las nicotinoiltioureas substituidas fueron obtenidas de acuerdo al procedimiento que se muestra en la Fig. 1.



**Figura. 1.** Síntesis de nicotinoiltioureas substituidas

### **2.2.2. Preparación de cloruro de nicotinoilo, 16**

En un balón 50 mL, equipado con refrigerante a reflujo, tubo desecante con cloruro de calcio y trampa para absorción del cloruro de hidrógeno, se colocó 2 g (0,0162 mol) de ácido nicotínico, **15**, y 1,8 mL (0,0242 mol) de cloruro de tionilo y 5 gotas de piridina, como catalizador. Se calentó en baño maría hasta el inicio de la reacción y luego se continuó calentando a reflujo hasta que concluyó el desprendimiento del cloruro de hidrógeno y dióxido de azufre. Terminada la reacción se separó el exceso de cloruro de tionilo por destilación a presión reducida.

### **2.2.3. Obtención de isotiocianato de nicotinoilo, 17**

En un balón de 50 mL, equipado con refrigerante a reflujo, agitador magnético y embudo cuentagotas, se disolvió 0,913 g (0,12 mol) de  $\text{NH}_4\text{CNS}$  en 30 mL de acetona seca. A través del embudo cuentagotas se adicionó, con agitación, 1,42 g (0,01 mol) de cloruro de nicotinoilo disuelto en 20 mL de acetona. La mezcla fue calentada a reflujo durante 10 minutos y luego se dejó enfriar a temperatura ambiente. La solución de isotiocianato de nicotinoilo obtenida puede ser empleada directamente en la síntesis de las nicotinoiltiureas.

### **2.2.4. Método general para la obtención de nicotinoiltiureas, 18 - 20**

A una solución de 0,10 mol de isotiocianato de nicotinoilo, **17**, recién preparada, bajo constante agitación, se adicionó una solución de 0,01 mol de la respectiva amina en 30 mL de acetona seca, al finalizar la reacción exotérmica se hizo hervir a reflujo por 10 minutos. Se dejó enfriar la solución y luego se vertió cuidadosamente sobre 300 mL de una solución de HCl 6 N. con la finalidad de disolver el cloruro de amonio y facilitar la precipitación de los productos, los cuales fueron separados por filtración y recristalizados en etanol/agua.

### **2.2.5. Espectroscopía infrarroja**

Los espectros de infrarrojo fueron registrados en un espectrofotómetro FT-IR Perkin Elmer Spectrum One, como pastas de nujol. Las bandas de absorción se especifican como de estiramiento (str), flexión (def), fuertes (s), medias (m) y débiles (w).

### **2.2.6. Ensayos hidrometalúrgicos**

Las *N*-nicotinoiltiureas substituidas fueron sometidos a pruebas de lixiviación con minerales de oro a valores de pH de 0,91, 1,45 y 2,35, durante 30 horas a temperatura ambiente. Para tal efecto se dispuso de agitadores magnéticos por cada muestra. En todos los casos se utilizaron 40 mg de muestra y 15 g de mineral

### **2.2.7. Espectroscopía de absorción atómica**

Se utilizó un espectrómetro de absorción atómica Perkin Elmer Analyst 300A. La toma de muestras de solución lixivante se inició a las dos horas de comenzada la lixiviación y se continuó cada cuatro horas por un tiempo de 30 horas. Se tomó muestras de 20 mL de solución lixivante cada vez, las cuales se analizaron con llama de acetileno.

## **3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

### **3.1. Preparación de cloruro de nicotinoilo, 16**

El cloruro de nicotinoilo se obtuvo haciendo reaccionar ácido nicotínico con cloruro de tionilo, de acuerdo al método descrito en la sección 2.2.2., obteniéndose un rendimiento de 71,8 %

Inicialmente se trató de obtener el cloruro de nicotinoilo mediante reacción del ácido nicotínico con pentacloruro de fósforo. Se eligió el dicho agente de reacción debido a su elevada reactividad. Sin embargo, los intentos de preparación del cloruro de nicotinoilo con pentacloruro de fósforo no dieron resultados favorables ya que se tuvieron inconvenientes para separar el producto. Al tratar de eliminar, mediante destilación al vacío el oxiclорuro de fósforo formado como subproducto, se produjo una masa resinosa oscura, de la cual no pudo ser aislado el cloruro de nicotinoilo. Estos resultados contrastan con los obtenidos en otros trabajos realizados por el grupo de síntesis orgánica de la UNT, dentro de la misma línea de investigación (Carranza, 2002; Gálvez y Müller, 2003; Bejarano y Céspedes, 2005).

Por tal motivo, se debió utilizar cloruro de tionilo, que a pesar de ser menos reactivo que el pentacloruro de fósforo, presenta la ventaja de que sus subproductos de reacción, cloruro de hidrógeno y dióxido de azufre, son

gases que se separan por sí mismos del sistema reaccionante, dejando un producto prácticamente puro, que no es necesario recrystalizar para la mayoría de sus aplicaciones sintéticas (Pearson y Roush, 1999, 370).

El cloruro de nicotinoílo es un compuesto muy sensible a las reacciones de adición-eliminación, especialmente a la hidrólisis, por lo que debe ser protegido de la humedad atmosférica.

### 3.2. Preparación de isotiocianato de nicotinoílo, **17**

Para obtener el isotiocianato de nicotinoílo, se hizo reaccionar el cloruro de nicotinoílo, **16**, con tiocianato de amonio, de acuerdo al método descrito en la Sección 2.2.3. Como solvente se utilizó acetona seca. El rendimiento de la reacción es casi cuantitativo.

Las principales bandas de absorción IR del isotiocianato de nicotinoílo se muestran en la Tabla 1.

**Tabla 1.** Bandas de absorción IR del isotiocianato de nicotinoílo

Grupo Funcional	$\bar{\nu}$ , cm <sup>-1</sup>	Tipo de Absorción
CH Aromático	3018	str (w)
-N=C=S	1954	str (w)
C=O	1681	str (s)
C=C	1629, 1494	str (m)

El espectro IR del compuesto **17** muestra las señales de absorción de los principales grupos funcionales presentes en la molécula. Las señales de estiramiento de los enlaces C–H aromáticos aparecen a 3018 cm<sup>-1</sup>, diferenciándose claramente de las bandas de estiramiento C–H correspondientes al nujol.

El grupo isotiocianato, –N=C=S, absorbe en la región de los cumulenos, a 1954 cm<sup>-1</sup>, presentando una señal entre débil y medianamente intensa. La posición de esta señal está marcadamente desplazada a una menor frecuencia respecto a su valor nominal (2125 cm<sup>-1</sup>), debido al elevado grado de conjugación con el grupo carbonilo y el anillo aromático.

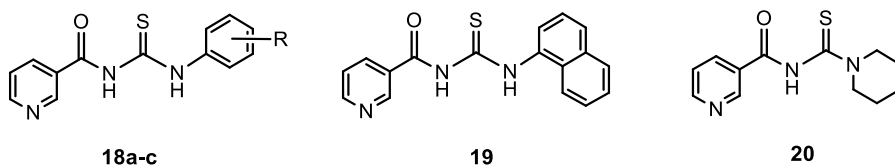
Similarmente, las absorciones del grupo carbonilo (1689 cm<sup>-1</sup>) y de los dobles enlaces deslocalizados del anillo aromático (1629, 1484 cm<sup>-1</sup>) son desplazadas hacia la derecha, por efecto de la conjugación.

### 3.3. Preparación de nicotinoiltiureas, **18 – 20**

Se obtuvieron cinco nicotinoiltiureas substituidas, mediante adición nucleofílica de anilina, *o*-toluidina, *o*-anisidina, 4-nitroanilina, 1-naftilamina y piperidina sobre el isotiocianato de nicotinoílo, siguiendo el método general descrito en la Sección 2.2.4.

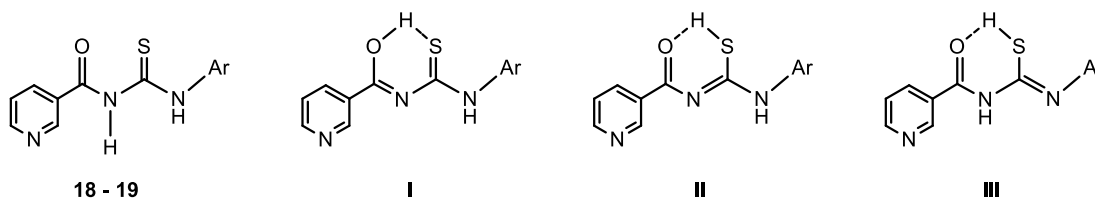
En la Tabla 2 se presentan los rendimientos y el punto de fusión de las nicotinoiltiureas, **18 - 20**. Los rendimientos obtenidos son moderados, posiblemente debido a las pérdidas ocurridas durante la recrystalización, ya que la nicotinoiltiureas son medianamente solubles en las mezclas etanol/agua.

**Tabla 2.** Nicotinoiltiureas obtenidas



Compuesto	R	Nombre	P.F., °C	Rendimiento, %
<b>18a</b>	<i>o</i> -Me	<i>N</i> -Nicotinoil- <i>N'</i> -( <i>o</i> -tolil)-tiourea	168	11,0
<b>18b</b>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	<i>N</i> -Nicotinoil- <i>N'</i> -( <i>p</i> -nitrofenil)-tiourea	203	39,4
<b>18c</b>	<i>o</i> -OMe	<i>N</i> -Nicotinoil- <i>N'</i> -( <i>o</i> -metoxifenil)-tiourea	170	42,0
<b>19</b>		<i>N</i> -Nicotinoil- <i>N'</i> -(1-naftil)-tiourea	171	39,0
<b>20</b>		<i>N</i> -Nicotinoil- <i>N',N'</i> -(pentan)-tiourea	219	10,0

Los puntos de fusión de los compuestos varían ente 168 y 219 °C los cuales no son demasiado elevados en relación a sus masas moleculares, lo que indica un elevado grado de interacción intramolecular mediante enlaces de hidrógeno a través de los tautómeros I – III de las nicotinoiltioureas **18** – **19**, que presentan anillos aromáticos como substituyentes en la posición 3, como se ilustra en la Figura 4. El efecto de la conjugación con los anillos aromáticos contribuiría a estabilizar las formas tautoméricas de hidroxil- y sulfhidril-iminas I a III.



**Figura. 4** Tautomería en las nicotinoiltioureas **18** – **19**

Tal efecto estabilizante por conjugación no puede ser observado en la *N*-nicotinoil-*N',N'*-(pentan)-tiourea, **20**, que presenta un anillo heterocíclico no aromático, derivado de la piperidina, lo que posiblemente daría resultado al mayor punto de fusión que presenta dicho compuesto.

Los intentos de preparar la *N*-nicotinoil-*N*-(*m*-tolil)-tiourea mediante adición de *m*-toluidina al isotiocianato de nicotinoílo no dieron resultados positivos, obteniéndose una sustancia resinosa de la cual no fue posible aislar el producto.

Los espectros IR de las nicotinoiltioureas sustituidas **18** – **20** muestran las bandas de absorción de los principales enlaces químicos presentes en sus moléculas, tal como puede verificarse en las Tablas 3 y 4. Las señales de estiramiento de los enlaces N – H se presentan alrededor de 3330 cm<sup>-1</sup>. Sin embargo, estas señales son muy débiles, posiblemente debido a las interacciones inter- e intramoleculares por enlaces de hidrógeno que se producen entre las diferentes formas tautoméricas de estos compuestos en el estado sólido.

**Tabla 3.** Bandas de estiramiento de los espectros IR de las nicotinoiltioureas, cm<sup>-1</sup>

Comp.	R	N - H	C - H <sub>arom</sub>	C = O	C = C	C - N	C = S
<b>18a</b>	<i>o</i> -Me	3305 (w)	3050 (w)	1681 (s)	1602 (m)	1462 (m)	1238 (w)
<b>18b</b>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	3306 (w)	3050 (w)	1666 (s)	1622 (m)	1421 (m)	1223 (m)
<b>18c</b>	<i>o</i> -OMe	3310 (w)	3050 (w)	1664 (s)	1626 (m)	1413 (m)	1229 (s)
<b>19</b>		3300 (w)	3079 (w)	1684 (s)	1631 (m)	1417 (m)	1225 (m)
<b>20</b>		3300 (w)	3050 (w)	1673 (s)	1622 (m)	1428 (m)	1217 (m)

**Tabla 4.** Bandas de flexión de los enlaces N – H de las nicotinoiltiureas,  $\text{cm}^{-1}$ 

Comp.	R	N – H <sub>def</sub>
<b>18a</b>	<i>o</i> -Me	1535 (w)
<b>18b</b>	<i>p</i> -NO <sub>2</sub>	1566 (m)
<b>18c</b>	<i>o</i> -OMe	1556(m)
<b>19</b>		1522 (w)
<b>20</b>		1596 (s)

Así mismo, las bandas de estiramiento de los enlaces C – H correspondientes a los anillos aromáticos fenílicos y de la piridina se presentan a frecuencias superiores a  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Estas señales son débiles y en algunos casos aparecen muy cercanas a las absorciones C – H del nujol.

Los grupos carbonilo de las nicotinoiltiureas sustituidas presentan absorciones intensas entre  $1684$  y  $1666 \text{ cm}^{-1}$ . Estos valores se encuentran desplazados hacia menores frecuencias, respecto a sus valores nominales, debido a la conjugación con el anillo aromático piridinico. Lo mismo sucede con los dobles enlaces deslocalizados de los anillos aromáticos bencénicos, que presentan varias señales a partir de  $1602 \text{ cm}^{-1}$ .

Las nicotinoiltiureas **18 – 20** muestran las bandas de absorción correspondientes a los enlaces C – N, que aparecen como señales de intensidad media entre  $1462$  y  $1413 \text{ cm}^{-1}$ . De igual manera, se observa las bandas de tensión de los enlaces C = S, que se presentan como señales de intensidad variable entre  $1238$  y  $1217 \text{ cm}^{-1}$ .

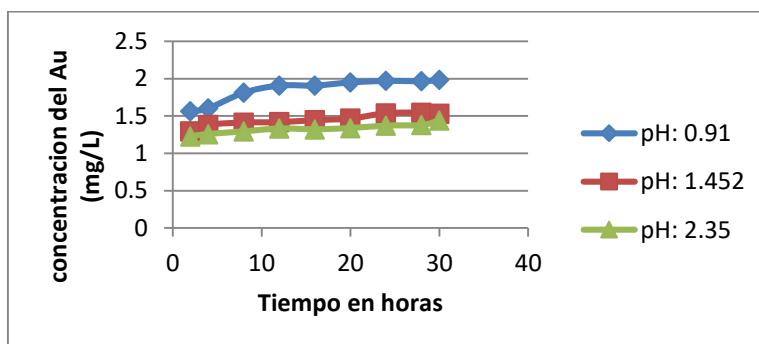
En el espectro IR de la *N*-nicotinoil-*N'*-(*p*-nitrofenil)-tiourea, **18 b**, se pueden observar las dos bandas características del enlace N = O a  $1566$  y  $1310 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a los estiramientos asimétrico y simétrico, respectivamente. Así mismo, en el espectro IR de la *N*-nicotinoil-*N'*-(*o*-metoxifenil)-tiourea, **18 c**, aparecen las dos señales típicas del enlace C – O a  $1229$  y  $1021 \text{ cm}^{-1}$ , que caracterizan a los éteres aromáticos.

De otro lado, en los espectros IR de los compuestos **18 – 20** se puede apreciar las bandas de flexión de los enlaces C – H (Tabla 4), que se presentan como señales de intensidad variable entre  $1596$  y  $1522 \text{ cm}^{-1}$ . Dichas señales, denominadas en algunas ocasiones como bandas de Amida II, son también características de las ureas y tioureas sustituidas.

Las absorciones de estiramiento y de flexión de los espectros de las nicotinoiltiureas sustituidas **18 – 20** confirman la estructuras propuestas para los compuestos sintetizados en el presente trabajo.

### 3.4. Lixiviación de minerales de oro

Los ensayos hidrometalúrgicos se efectuaron siguiendo el método descrito en la Sección 2.1.7 y la evaluación del contenido de oro se llevó a cabo por absorción atómica, de acuerdo al método de la Sección 2.1.8. Los resultados de las pruebas de lixiviación de oro, realizadas con cada una de las *N*-nicotinoil-tioureas, a diferentes valores de pH, se presentan en las Figuras 6 – 10.

**Figura 6.** Lixiviación de mineral de oro con *N*-nicotinoil-*N'*-(*o*-tolil)-tiourea, **18<sup>a</sup>**



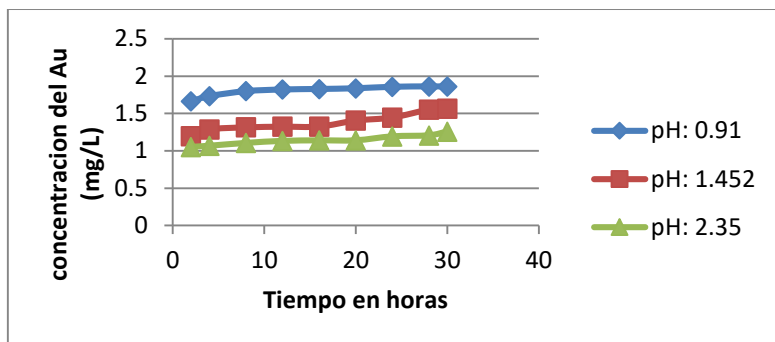


Figura 7. Lixiviación de mineral de oro con *N*-nicotinoil-*N'*-(*p*-nitrofenil)-tiourea, **18b**

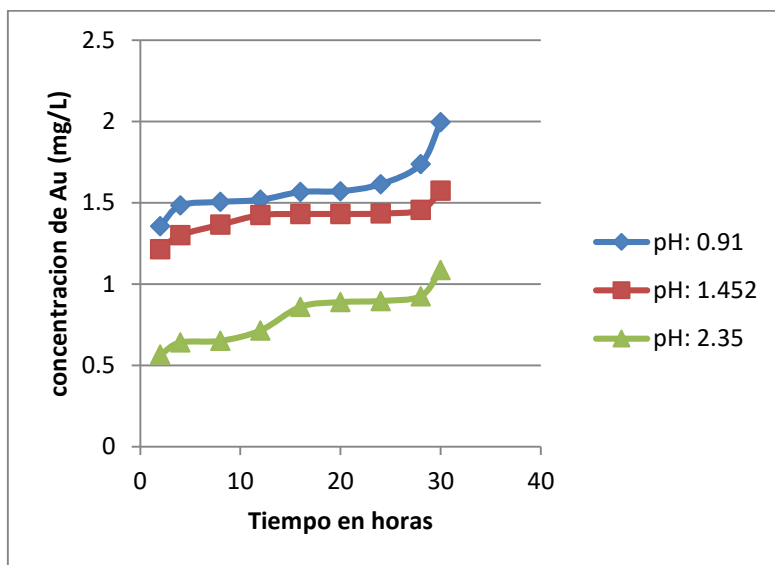


Figura 8. Lixiviación de mineral de oro con *N*-nicotinoil-*N'*-(*o*-metoxifenil)-tiourea, **18c**

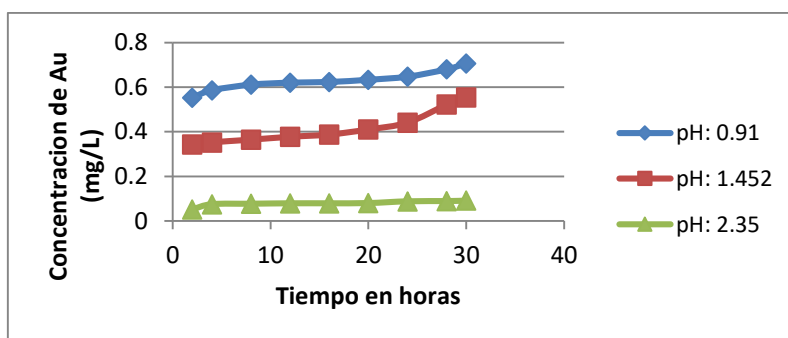
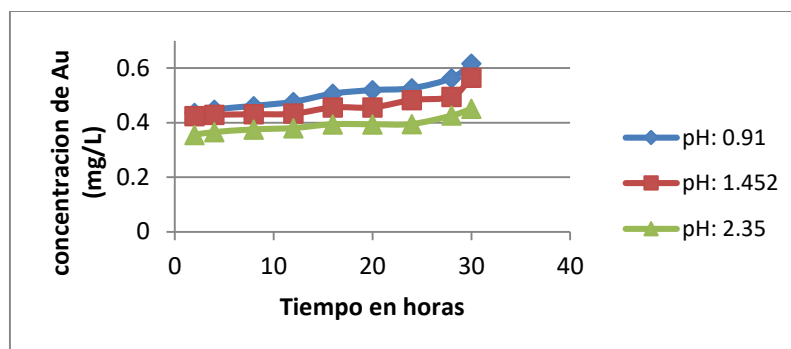


Figura 9. Lixiviación de mineral de oro con *N*-nicotinoil-*N'*-(1-naftil)-tiourea, **19**



**Figura 10.** Lixiviación de mineral de oro con *N*-nicotinoil-*N'*,*N'*-(pentan)-tiourea, **20**

Los resultados de los experimentos hidrometalúrgicos de lixiviación de un mineral de oro con las nicotinoil-tioureas substituidas sintetizadas en el presente trabajo muestran que a diferencia del cianuro de sodio, que se utiliza a pH alcalino, los productos sintetizados lixivian los minerales de oro a valores ácidos de pH.

El análisis de los resultados presentados muestra que, de manera general, la extracción del metal se incrementa con el transcurso del tiempo. Se observa que los mejores resultados se obtuvieron para un tiempo de lixiviación de 30 horas y un valor de pH de 0,91. En la Tabla 5 se sumarian los mejores resultados obtenidos bajo dichas condiciones. Se puede observar que los valores se encuentran en el rango de 0,617 y 1,997 mg de oro /L. Dichos valores son superiores a los obtenidos por Quilcat (2007) que reportó valores entre 0,123 y 0,329 mg/L y de 0,029 y 0,089 mg/L para dos series de poliaciltioureas y poliaciltiouretanos, respectivamente. En la investigación mencionada se trabajó con 15 g de mineral y 30 mg de polímero a un pH entre 1 y 2 y un periodo de lixiviación de 22 h.

**Tabla 5.** Valores máximos obtenidos en la lixiviación de mineral de oro

(t = 30 horas, pH = 0,91)

Producto	Rendimiento mg/L
<b>18a</b>	1,985
<b>18b</b>	1,860
<b>18c</b>	1,997
<b>19</b>	0,707
<b>20</b>	0,617

Así mismo, Quilcat (2007) en el mismo trabajo reportó un valor de lixiviación de 0,657 mg de oro/L para la tiourea no sustituida y de 15,5 mg/L para el cianuro de sodio, bajo las mismas condiciones experimentales utilizadas para las poliaciltioureas y poliaciltiouretanos. Los valores obtenidos en el presente trabajo son, en casi todos los casos, superiores al valor informado por Quilcat (2007) para la tiourea. Se puede observar que los valores obtenidos para las nicotinoil-tioureas **18 a – c**. Es decir, los productos derivados de las aminas aromáticas son en promedio casi tres veces más activos que la tiourea misma.

Sin embargo, aun los mejores resultados obtenidos en el presente trabajo solo alcanzan valores inferiores al 13% del rendimiento obtenido por el cianuro de sodio. De donde se concluye que aunque las nicotinoil-tioureas no presentan el mismo nivel de contaminación ambiental que el cianuro, en cuanto a su rendimiento, al menos por ahora, no es posible reemplazar el cianuro de sodio por las nicotinoiltioureas substituidas.

Sería conveniente realizar posteriores investigaciones sobre la posibilidad de anclar las nicotinoiltioureas a soportes poliméricos inertes, con la finalidad de poder utilizarlas como posibles agentes lixiviantes reversibles. Así mismo, sería recomendable estudiar la degradabilidad y biodegradabilidad de las nicotinoiltioureas en el

medio ambiente así como de sus posibles derivados anclados a soportes poliméricos, para poder evaluar una potencial aplicación hidrometalúrgica.

#### 4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron cinco nicotinoil-tioureas sustituidas mediante adición nucleofílica de aminas primarias y secundarias al isotiocianato de nicotinoílo, con rendimientos entre 42 y 11 %.

Los espectros FT-IR de las nicotinoil-tioureas sustituidas presentan las absorciones que caracterizan los enlaces presentes en dichos compuestos lo cual confirma sus estructuras.

En las pruebas hidrometalúrgicas, a diferencia del cianuro de sodio que necesita un pH alcalino, las nicotinoil-tioureas sustituidas sintetizadas en el presente trabajo pueden lixiviar minerales de oro a valores ácidos de pH.

Los mejores rendimientos se obtuvieron para un tiempo de lixiviación de 30 horas a un valor de pH de 0,91 y corresponde a valores entre 0,617 y 1,987 mg/L, siendo las nicotinoil-tioureas sustituidas, **18 a –c**, derivadas de la anilina sustituida, las que presentan la mayor actividad lixivante.

Las nicotinoil-tioureas sustituidas, **18 a –c** presentan una capacidad lixivante por lo menos 2,8 veces mayor que la tiourea. Sin embargo, muestran una capacidad de lixiviación equivalente al 13 % de la del cianuro de sodio; por lo que no es posible, al menos por ahora, reemplazarlo en la hidrometalurgia extractiva del oro.

Es conveniente investigar la posibilidad de anclar las nicotinoiltioureas a soportes poliméricos inertes, con la finalidad de poder utilizarlas como posibles agentes lixiviantes reversibles.

Es recomendable estudiar la degradabilidad y biodegradabilidad de las nicotinoiltioureas en el medio ambiente así como de sus posibles derivados anclados a soportes poliméricos, para poder evaluar una potencial aplicación hidrometalúrgica.

#### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Acevedo, M. 2006. Síntesis de acilureas y aciltioureas poliméricas de potencial aplicación hidrometalúrgica a partir de ácidos dicarboxílicos y diaminas aromáticas Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico, UNT, Trujillo, Perú.
- Adams, M. (Editor). 2016. Gold Ore Processing. 2nd Edition. Chapter 27. Alternative Lixiviants to Cyanide for Leaching Gold Ores. pp. 447 – 484. Elsevier Science.  
<http://www.sciencedirect.com/science/book/9780444636584>
- Álvarez G. R. 2005. Aplicación de sistemas pasivos para el tratamiento de soluciones residuales de procesos de cianuración en minería de oro. Universidad de Oviedo. Tesis doctoral. pp. 69 – 97.
- Angulo, C., J.; Anaya M., F. 1995. Evaluación de benzoiltioureas como extractantes de oro y plata. XIX Congreso Peruano de Química, Lima, Perú.
- Anaya Y. 1996. Síntesis del Ligando 1,1-Dietanol-3-benzoiltiourea y su complejo de Cobre (II), Tesis para optar el Título de Químico, UNMSM, Lima, Perú.
- Bejarano, J. Y; Céspedes; N. 2005. Síntesis de Aciltioureas Insaturadas de Potencial Aplicación Hidrometalúrgica a partir de Compuestos Carbonílicos, Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico, UNT, Trujillo, Perú.
- Carranza Carrasco, D., 2002. Síntesis de ureas y tioureas sustituidas de potencial aplicación hidrometalúrgica a partir de compuestos carbonílicos. Tesis para optar el Título de Ingeniero Químico, UNT, Trujillo.
- Cengiz K., Nilgün, Ö.; Tuncel, S., Y Bekir, S. 2002. 1,4,8,11-tetraazacidotetra-decane bound to poly(p-chloromethylstyrene-ethylene glycoldimetacrylate) microheads for selective gold uptake. Analytica Chemical Acta. 464. 313 – 322.
- Gálvez García, Sandra y Müller Lazarte, Armin. 2003. “Síntesis de Aciltioureas de Potencial Aplicación Hidrometalúrgica a partir de Ácidos Aromáticos”, Tesis para optar el Título Profesional de Ingeniero Químico, UNT, Trujillo, 2003.

- Gülden, K.; Şaveş, M.; Ömür, Ç.; Nurettin, Ş. y Bekir, S. 2005. Gold recovery on to poly(acrylamide-allylthiourea)hydrogels synthesized by treating with gamma a radiation”, *Analytica Chimica Acta*. 547: 18–25.
- Gönen, N.; Korpe, E., Yildirim Y M.E. Selengil, U. 2006. Leaching and CIL processes in gold recovery from refractory ore with thiourea solutions. *Minerals Engineering*. Doi: 10.1016/J.minening.2006.11.003 (Science Direct).
- Juárez, C. H. Y Dutra, A.I.B. 2000. Gold electrowinning from thiourea solutions. *Minerals Engineering*, Vol.13, Nº10 – 11, pp 1083 – 1096.
- Kholmogorova, A.G.; Kononovab O.N.; Pashkova G.L.; Kononov Y.S. 2002. Thiocyanate solutions in gold technology. *Hidrometallurgy*. 64:43
- Lacoste, P.; Bouchet, G.D. Y Ghali, E. 1998. Thiourea Leaching of a copper-gold ore using statistical desing, *Hidrometallurgy*. 47 : 189 – 203.
- Laitos, J.G. 2013. Cyanide, Mining, and the Environment. *Pace Environmental Law Review*. 30:869.  
<http://digitalcommons.pace.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1728&context=pehr>
- Lino, M. 1997: Síntesis y Caracterización de 1-p-Nitrofenil-3-benzoil-tiourea y 1-(o-Nitrofenil)-3-benzoilthiourea y sus Respectivos Complejos de Cobre (II). Tesis para optar el Título de Químico, UNMSM, Lima, Perú.
- Logsdon, Mark J.; Hagelstein, Karen; Mudder, Terry I. 1999. The Management of Cyanide in Gold Extraction. International Council on Metals and the Environment. Ottawa.
- Mudder T. Y; Botz, M.. 2001. A global perspective of cyanide. Society for Mining, Metallurgy & Exploration  
<http://www.mineralresourcesforum.org/Initiatives/cyanide/docs/mudder>
- Murthy, D.S.R., Vinod, K. y Rao, K. V. 2003. Extraction of gold from an Indian low-grade refractory gold are though physical beneficiation and thiourea leaching, *Hidrometallurgy* 68 : 125-130.
- Olaya Z. A. 2007. Avances en el sistema de lixiviación de oro con tiocianato en medio ácido. *Revista, Minería & Medioambiente*. Edición Nº10. abril – mayo 2007: 20-27.
- Örgül, S. y Atalay, Ü. 2002. Reaction chemistry of gold leaching in thiourea solution for a turkish gold ore, *Hidrometallurgy*. 67 : 71-77.
- Oxus International.. 2016. Cyanide Use in Gold Mining. Implications for Kyrgyzstan. The Biotechnology Institute of the National Academy of Sciences of the Kyrgyz Republic.  
[file:///D:/Mis%20Descargas/Cyanide\\_Use\\_in\\_Gold\\_Mining\\_Implications\\_for\\_Kyrgyz.pdf](file:///D:/Mis%20Descargas/Cyanide_Use_in_Gold_Mining_Implications_for_Kyrgyz.pdf)
- Pearson, A. J. y Roush, W. J.. 1999. Handbook of Reagents for Organic Synthesis. Activating Agents and Protecting Groups. John Wiley & Sons, Chichester, UK. pp. 370.
- Quilcat, V. 2007. Síntesis de Poliaciltioureas y Poliaciltiouretanos de Potencial Aplicación Hidrometalúrgica a partir de Ácidos Dicarboxílicos Aromáticos Tesis para optar el Grado de Doctor en Ciencias, UNT, Trujillo, Perú.
- Rezai, B.; Peikary, F.; Mos’hefi, Z.; Amini, A. 2002. Comparative Cyanide and Thiourea Extraction of Gold Based on Characterization Studies. *International Journal of Engineering Transactions B: Applications*.. 16:- 99
- Richards, I.S. 2008. Principles and Practice of Toxicology Jones and Bartlett Publishers, Ontario.
- Serhet, D.; Ömür Ç.; Mehmet, D. and Bekir, S. 2006. Recovery and pre – concentration of gold on to poly(N-(hydroxy methyl) metacrylamide)–1–allyl–2–thiourea hydrogels synthesized by gamma radiation. *Microchemical Journal* 84: 80 – 87.
- Yarar, B. 2002. Long Term persistence of cyanide species in mine waste environments. Tailings and Mine Waste. Proceedings of the Ninth International Conference on Tailings and Mine Waste. Swets & Zeitlinger ISBN 90-5809-353-0, Lise, The Netherlands. pp. 197.  
[https://books.google.com.pe/books?id=PPTL9-M78AC&pg=PA197&lpg=PA197&dq=world+cyanide+consumption&source=bl&ots=5w1gqbm\\_ng&si](https://books.google.com.pe/books?id=PPTL9-M78AC&pg=PA197&lpg=PA197&dq=world+cyanide+consumption&source=bl&ots=5w1gqbm_ng&si)

[g=00QiT8e\\_p7jEW-KwaAm8tfrLMoQ&hl=en&ei=RBiFTKcNHMihngf20Ki5AQ&sa=X&oi=book\\_result&ct=result&redir\\_esc=y#v=onepage&q=world%20cyanide%20consumption&f=false](#)

Zhaoheng, Fang and Mamoun, Muhammed. 1992. Leaching of Precious Metals from Complex Sulphide Ores. On the Chemistry of Gold Lixiviation by Thiourea

[https://www.researchgate.net/publication/233234308\\_Leaching\\_of\\_Precious\\_Metals\\_from\\_Complex\\_Sulphide\\_Ores\\_On\\_the\\_Chemistry\\_of\\_Gold\\_Lixiviation\\_by\\_Thiourea](https://www.researchgate.net/publication/233234308_Leaching_of_Precious_Metals_from_Complex_Sulphide_Ores_On_the_Chemistry_of_Gold_Lixiviation_by_Thiourea)